

cc'd PCT/PTO 25 APR 2005

PCT/JP03/13883

10/552612
29.10.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月30日

出願番号
Application Number: 特願2002-315980
[ST. 10/C]: [JP2002-315980]

出願人
Applicant(s): 萩原工業株式会社

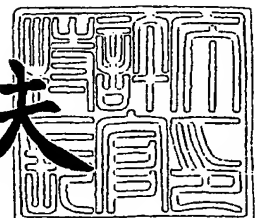
RECEIVED	
19 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P4045

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 16/06

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島中通 1 丁目 4 番地 萩原工業株式会社
 内

 【氏名】 矢吹 増男

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島中通 1 丁目 4 番地 萩原工業株式会社
 内

 【氏名】 中島 和政

【特許出願人】

 【識別番号】 000234122

 【氏名又は名称】 萩原工業株式会社

 【代表者】 萩原 邦章

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 028233

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セメント強化用ポリプロピレン繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリプロピレン繊維表面を表面酸化処理し、その表面の濡れ指数を 38 dyn/cm 以上にしてなることを特徴とするセメント強化用ポリプロピレン繊維。

【請求項 2】 表面酸化処理がコロナ放電処理であり、その処理後のポリプロピレン繊維表面の濡れ指数が $40 \sim 70 \text{ dyn/cm}$ の範囲である請求項 1 に記載のセメント強化用ポリプロピレン繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメントマトリックスとの接着性に優れ、セメント成形物を強化するために用いるセメント強化用ポリプロピレン繊維に関するものである。

【0002】

【従来技術】

セメント成形品の補強材として長年使用されていたアスベストの代わりに、合成樹脂繊維として、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂等が用いられている。

しかしながら、セメント成形品の養生は寸法安定性向上、養生時間の短縮等の目的でオートクレーブで行うことが近年は増加しており、こうしたオートクレーブ養生を行う場合には、ポリオレフィン系以外の繊維は耐熱アルカリ性の不足から劣化してしまうために補強繊維として用いることができなかった。

これらのことより、ポリオレフィン樹脂繊維は、耐熱アルカリ性があるため多用されているが、ポリオレフィン樹脂は、その分子構造内に親水性基やセメントとの接着性に有効な官能基がほとんど存在しないため、セメントマトリックスとの接着性が極めて悪く、ポリオレフィン樹脂繊維で補強したセメント成形体を破壊すると容易に繊維が引き抜けてしまい、繊維の引き抜き抵抗による衝撃強度や曲げ破壊エネルギーの増大は認められても、曲げ強度を大きく向上させるには至

らない欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかるポリオレフィン樹脂繊維のセメントとの親和性を改良するために、界面活性剤、例えば、ノルマルアルキルホスフェートアルカリ金属塩からなる界面活性剤、または、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルとポリオキシアルキレン脂肪酸エステルからなる界面活性剤等をそれぞれ塗布する方法が提案されている（例えば、特許文献1，2）。

しかしながら、上記提案の界面活性剤はポリオレフィン系樹脂繊維との接着性がないため、セメントマトリックスと界面活性剤が接着したとしても、繊維とマトリックス間で十分接着力が得られないという欠点があった。

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解消するためになされたもので、ポリオレフィン樹脂繊維に対して親水性を付与でき、セメントマトリックスとの接着性に優れ、セメント成形物を強化することができ、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させるセメント強化用ポリオレフィン樹脂繊維を提供することを目的とする。

【0004】

【特許文献1】

特開平5-170497号公報（1頁）

【特許文献2】

特開平10-236855号公報（1頁）

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を技術的に解決するために、ポリオレフィン樹脂繊維に対して表面酸化処理し、その表面の濡れ指数を特定値以上にすることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、ポリプロピレン繊維表面を表面酸化処理し、その表面の濡れ指数を38dyn/cm以上にしてなることを特徴とするセメント強化用ポリプロピレン繊維、存する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるポリプロピレンとは、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体あるいはランダム共重合体などの公知のポリプロピレン共重合体またはそれらの混合物を使用することができるが、これらの内でも高強度、耐熱性を要求されるセメント強化用としてはプロピレン単独重合体が望ましく、特にアイソタクチックペンタッド率0.95以上のものを選択することが望ましい。

ここでアイソタクチックペンタッド分率とは、A.Zambelli 等によって *Macromolecules* 6 925(1973) に発表された、 ^{13}C -NMRを使用して測定されるポリプロピレン分子内のペンタッド単位でのアイソタクチック分率を意味する。

上記ポリプロピレンのメルトフローレート（以下、MFRと略す）は0.1～50 g/10分、好ましくは1～40 g/10分、さらに好ましくは5～30 g/10分の範囲から選択するのがよい。

【0007】

ポリプロピレン繊維の製造方法としては、公知の溶融紡糸方法を採用できるが、高倍率の延伸処理の可能な連糸形状ダイスを用いて紡糸を行なうポリプロピレン繊維がより好ましい。この方法はポリプロピレンを連糸形状ダイスから溶融押出し、次に押出された連糸形状テープのまま延伸処理を施し繊維を形成する。

連糸形状ダイスは少なくとも2個のノズルをシリーズに連結した形状を有しているが、通常5～20個、好ましくは10～15個のノズルを連結した形状である。

【0008】

ポリプロピレン繊維の延伸処理はポリプロピレンの融点以下、軟化点以上の温度下に行われるが、加熱方式としては、熱ロール式、熱板式、赤外線式、熱風式等いずれの方式も採用でき、これらの内では内部から電熱加熱されたコンベックス状熱板上で加熱される熱板式が高速生産性、安定性の上で好ましい。

加熱されたポリプロピレン繊維は、前後ロールの周速度差により延伸を行う。

延伸倍率は通常3～20倍、好ましくは5～15倍、さらに好ましくは8～12倍の範囲である。

延伸された繊維の引張強度は5 g/dt以上であり、好ましくは7 g/dt以上である。引張強度が5 g/dt未満では、補強効果が不十分となる。

【0009】

形成されるポリプロピレン繊維の単糸繊度は5～100デシテクス（dtと略す）の範囲であり、好ましくは10～60dtの範囲である。上記単糸繊度が5dt未満では、繊維が細すぎて分散が不均一になり、また、100dtを越えると、セメントとの接触面積が減少し補強効果が劣る。

【0010】

本発明においては、上記ポリプロピレン繊維表面に対して、表面酸化処理を施してなり、その表面の濡れ指数が38dyn/cm以上、好ましくは40～70dyn/cmの範囲にすることを特徴とする。表面の濡れ指数が38dyn/cm未満では、ポリオレフィン樹脂繊維に対して親水性を十分付与させることができず、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させることができないので、好ましくない。表面酸化処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレームプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理より選ばれた少なくとも一種の処理方法であり、コロナ放電処理、プラズマ処理が好ましい。

【0011】

コロナ放電処理は、通常用いられている処理条件、例えば、電極先端と被処理基布間の距離0.2～5mmの条件で、その処理量としては、ポリプロピレン繊維1m²当たり5w・分以上、好ましくは5～200W・分/m²の範囲、さらに好ましくは10～180W・分の範囲である。5W・分/m²未満では、コロナ放電処理の効果が不十分で、上記繊維表面の濡れ指数を上記範囲内にすることができず、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させることができない。

【0012】

プラズマ処理工程は、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、ネオン、キセノン、水素、窒素、空気などの単体又は混合気体をプラズマジェットで電子的に励起せ

しめた後、帯電粒子を除去し、電氣的に中性とした励起不活性ガスを、プラスチック基材の表面に吹きつけることにより実施できる。

【0013】

フレイムプラズマ処理工程は、天然ガスやプロパンを燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを、プラスチック基材の表面に吹きつけることにより実施できる。

【0014】

電子線照射処理工程は、プラスチック基材の表面に、電子線加速器により発生させた電子線を照射することにより行われる。電子線照射装置としては、例えば、線状のフィラメントからカーテン状に均一な電子線を照射できる装置「エレクトロカーテン」（商品名）を使用することができる。

【0015】

紫外線照射処理工程は、たとえば200～400m μ の波長の紫外線を、プラスチック基材の表面に照射することにより実施される。

【0016】

上記で得られたポリプロピレン繊維は、所定長さにカットされる。カットされる繊維長は3～30mmの範囲であり、好ましくは5～15mmの範囲である。繊維長が3mm未満では、セメントからの抜けが生じ、30mmを越えると分散性が不良となるので、好ましくない。

【0017】

上記ポリプロピレン繊維には、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機充填材、有機充填材、架橋剤、発泡剤、核剤等の添加剤を配合してもよい。

【0018】

本発明のポリプロピレン繊維を混合し得るセメントとしては、ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント等の水硬性セメントまたは石膏、石灰等の気硬性セメント等のセメント類を挙げることができる。

上記ポリプロピレン繊維の配合量は、セメントに対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。配合量が0.1重量%未満では補強効果が劣

り、10重量%以上では均一な分散が困難である上に、曲げ強度が低下するので、好ましくない。

【0019】

本発明のポリプロピレン繊維をセメントに混合する方法としては、セメント粉体にポリプロピレン繊維を分散する方法、セメントスラリー中にポリプロピレン繊維を分散するプレミックス法、セメントとポリプロピレン繊維および水を同時に吹き付けるスプレーアップ法などの公知の方法を用いることができる。これらの方法によって得られたセメントスラリーを、用途により抄造成形法、押出成形法、注入成形法等公知の成形法にしたがって成形し、常温で数十日間大気中または水中に放置する自然養生法または2～3日常温で放置後100～200℃の温度で処理されるオートクレーブ養生法により養生硬化しセメント成形品とする。

【0020】

本発明のポリプロピレン繊維を用いて製造されるセメント成形品の用途としては、あらゆるセメント製品にわたるものであるが、例えば建造物の壁材、床材コンクリート、仕上げモルタル、防水コンクリート、スレート屋根材等、あるいは土木関係部材としては道路、滑走路等の舗装、道路標識、側溝等の道路部材、下水管、ケーブルダクト等のパイプ類、漁礁、護岸ブロック、テトラポット等、その他各種構築物として枕木、ベンチ、フラワーポット等に使用できる。

【0021】

以下、実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例1：

ポリプロピレン（MFR＝1.0 g／10分）を押出機に供給し、樹脂温度230℃で、2mmφ×10孔の連糸形状ノズルから押出し、熱板接触式延伸法で延伸温度130℃、アニーリング温度135℃、延伸倍率12倍に延伸した。得られた延伸糸の単糸繊度は50dtであった。

この延伸糸の表面に表面酸化処理としてコロナ放電処理をポリプロピレン延伸糸表面1m²当たり20w・分で処理を行った。得られたポリプロピレン延伸糸表面の濡れ指数は、42dyn／cmであった。

上記ポリプロピレン延伸糸を10mm長になるようにカットし、短繊維を得た

。

セメント成形品の成形は J I S R 5 2 0 1 に準拠して行った。すなわちポルトランドセメント 1 0 0 重量部と標準砂 2 0 0 重量部とを十分混合し、上記配合物を 5 重量部添加し、水 6 5 重量部を加えて全体が均一になるように混練した後、4 0 mm×4 0 mm×1 6 0 mmの型枠に流し込み、大気中、常温で 4 8 時間放置した後、オートクレーブ中で 1 6 5 ℃、2 0 時間養生を行った。

得られた成形物の曲げ強度は 2 6 . 0 M P a、シャルピ衝撃強度は 9 . 5 K J / m²、分散性は良好であった。

【0022】

(試験方法)

(1) M F R : J I S K 6 9 2 2 - 1 準拠

(2) 曲げ強度: J I S A 1 4 0 8 準拠

(3) シャルピー衝撃強度: J I S B 7 7 2 2 準拠

(4) 分散性評価: ポリプロピレン繊維とセメントを混練しセメントスラリーを作成し、表面の状態を目視により評価した。

【0023】

実施例 2 :

コロナ放電処理をポリプロピレン延伸糸表面 1 m² 当たり 3 0 w ・ 分で処理し、得られたポリプロピレン延伸糸表面の濡れ指数が 4 5 d y n / c m としたこと以外は、実施例 1 と同様にして行った。

得られた成形物の曲げ強度は 2 6 . 5 M P a、シャルピ衝撃強度は 9 . 8 K J / m²、分散性は良好であった。

【0024】

比較例 1

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル (H L B = 8 . 0) 5 0 重量%とポリオキシエチレンオレイン酸エステル (H L B = 9 . 0) 5 0 重量%を混合した表面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤 1 重量%を塗布させたこと以外は、実施例 1 と同様にして行った。

得られた成形物の曲げ強度は 19.0 MPa、シャルピー衝撃強度は 6.5 KJ/m²、繊維の分散性は良好であった。

【0025】

比較例 2

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル (HLB=8.0) 70 重量%とポリオキシエチレンオレイン酸エステル (HLB=9.0) 30 重量%を混合して表面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤 1 重量%を塗布させたこと以外は実施例 1 と同様にセメント成形品を成形した。

得られた成形物の曲げ強度は 16.5 MPa、シャルピー衝撃強度は 3.5 KJ/m²、繊維の分散性は不良であった。

【0026】

比較例 3

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル (HLB=8.0) 30 重量%とポリオキシエチレンオレイン酸エステル (HLB=9.0) 70 重量%を混合して表面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤 1 重量%を塗布させたこと以外は実施例 1 と同様にセメント成形品を成形した。

得られた成形物の曲げ強度は 17.5 MPa、シャルピー衝撃強度は 2.8 KJ/m²、繊維の分散性はやや不良であった。

【0027】

【発明の効果】

本発明のセメント強化用ポリプロピレン繊維は、ポリプロピレン繊維に対し、表面酸化処理を行い、その表面の濡れ指数を特定値以上にすることにより、ポリプロピレン繊維とセメントとの界面における優れた親和性を付与でき、セメントマトリックスとの接着性に優れ、セメント成形物を強化することができ、セメント成形物の曲げ強度、衝撃強度に優れたセメント成形物の製造が可能となるポリプロピレン繊維を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリオレフィン樹脂繊維に対して親水性を付与でき、セメントマトリックスとの接着性に優れ、セメント成形物を強化することができ、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させるセメント強化用ポリオレフィン樹脂繊維を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン繊維に対し、表面酸化処理を行い、その表面の濡れ指数を 38 dy n/cm 以上にすることにより、ポリプロピレン繊維とセメントとの界面における優れた親和性を付与でき、セメントマトリックスとの接着性に優れ、セメント成形物を強化することができ、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させるセメント強化用ポリオレフィン樹脂繊維を得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 9 8 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 4 1 2 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市水島中通 1 丁目 4 番地

氏 名

萩原工業株式会社